

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年3月13日 (13.03.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/021606 A1

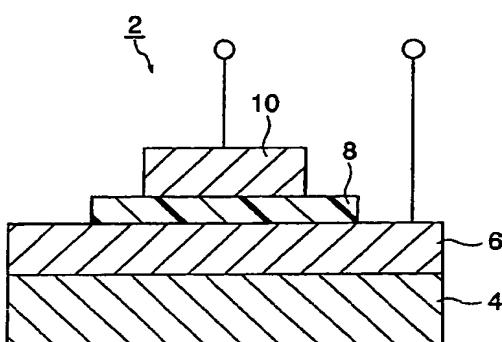
- (51) 国際特許分類: H01B 3/12,
H01G 4/33, C01G 29/00, C04B 35/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08574
- (22) 国際出願日: 2002年8月26日 (26.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-257484 2001年8月28日 (28.08.2001) JP
特願2002-55732 2002年3月1日 (01.03.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ティーディーケイ株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP];
〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 坂下 幸雄
- (SAKASHITA,Yukio) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo (JP). 舟窪 浩 (FUNAKUBO,Hiroshi) [JP/JP]; 〒216-0006 神奈川県川崎市宮前区宮前平1-3-5-4-305 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 前田 均, 外 (MAEDA,Hitoshi et al.); 〒101-0064 東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル2階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, NL).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR THIN-FILM CAPACITIVE DEVICE, HIGH-DIELECTRIC CONSTANT INSULATING FILM, THIN-FILM CAPACITIVE DEVICE, AND THIN-FILM MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 薄膜容量素子用組成物、高誘電率絶縁膜、薄膜容量素子および薄膜積層コンデンサ



(57) Abstract: A thin-film capacitor (2) in which a lower electrode (6), a dielectric thin film (8), and an upper electrode (10) are formed in order on a substrate (4). The dielectric thin film (8) is made of a composition for thin-film capacitive devices. The composition includes a bismuth laminar compound whose c-axis is oriented vertically to the substrate surface and which is expressed by a formula: $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ or $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ where m is an even number, A is at least one element selected from among Na, K, Pb, Ba, Sr, Ca, and Bi, and B is at least one element selected from among Fe, Co, Cr, Ga, Ti, Nb, Ta, Sb, V, Mo, and W. The temperature characteristics of the dielectric constant are excellent. Even if the dielectric thin film is made more thinner, the dielectric constant is relatively low, and the loss is small. The leak characteristics are excellent, the breakdown voltage is improved, and the surface smoothness is excellent.

[続葉有]

WO 03/021606 A1



(57) 要約:

基板4上に、下部電極6、誘電体薄膜8および上部電極10が順次形成してある薄膜コンデンサ2である。誘電体薄膜8が、薄膜容量素子用組成物で構成しており、該薄膜容量素子用組成物が、c軸が基板面に対して垂直に配向しているビスマス層状化合物を有し、該ビスマス層状化合物が、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}$ $(A_{m-1}Bi_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}Bi_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが偶数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素である。誘電率の温度特性に優れるとともに、薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失であり、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、表面平滑性にも優れる。

明細書

薄膜容量素子用組成物、高誘電率絶縁膜、薄膜容量素子および薄膜積層コンデンサ

技術分野

本発明は、薄膜容量素子用組成物、高誘電率絶縁膜、薄膜容量素子および薄膜積層コンデンサに係り、さらに詳しくは、たとえば導電体-絶縁体-導電体構造を有するコンデンサやキャパシタなどの各種薄膜容量素子の誘電体薄膜などとして用いられる薄膜容量素子用組成物と、この薄膜容量素子用組成物を誘電体薄膜として用いるコンデンサやキャパシタなどの薄膜容量素子とに関する。

背景技術

積層セラミックコンデンサなどに用いられる誘電体組成物としては、たとえば、チタン酸ランタン ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$)、チタン酸亜鉛 ($\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$)、チタン酸マグネシウム (MgTiO_3)、酸化チタン (TiO_2)、チタン酸ビスマス ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$)、チタン酸カルシウム (CaTiO_3)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)などのバルク(塊)状のコンデンサ材料が知られている。この種のコンデンサ材料は、温度係数が小さいため、カップリング回路、音響回路または画像処理回路などに好適に用いることができる。

しかしながら、この種のコンデンサ材料は、温度係数が小さくなると(たとえば $\pm 100\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以内)、誘電率も小さくなり(たとえば40未満)、逆に誘電率が大きくなると(たとえば90以上)、温度係数も大きくなる(たとえば $\pm 750\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以上)傾向がある。たとえば、 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 MgTiO_3 の温度係数(基準温度は 25°C 、単位は $\text{ppm}/^\circ\text{C}$)は、それぞれ+60、-60、+100と小さいが、これに伴って誘電率(測定周波数1MHz、単位はなし)は、それぞれ35~38、35~38、16~18と小さくなる。その一方で、たとえば、 TiO_2 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 の誘電率は、それぞれ90~110、104

～110、150～160、240～260と大きいが、これに伴って温度係数は、それぞれ-750、-1500、-1500、-3300と大きくなる。したがって、温度係数が小さくても、比較的高い誘電率を保持しうる温度補償用コンデンサ材料を開発することが望まれる。

ところで、近年、電子部品の分野では、電子回路の高密度化・高集積化に伴い、各種電子回路に必須の回路素子である容量素子などの一層の小型化が望まれている。

たとえば、単層の誘電体薄膜を用いた薄膜コンデンサは、トランジスタなどの能動素子との集積回路において、小型化が遅れており、超高集積回路の実現を阻害する要因となっている。薄膜コンデンサの小型化が遅れていたのは、これに用いる誘電体材料の誘電率が低かったためである。したがって、薄膜コンデンサを小型化し、比較的高い容量を実現するためには、高い誘電率を持つ誘電体材料を用いることが重要である。

また、近年、容量密度の観点から、次世代D R A M (ギガビット世代) 用のキヤバシタ材料が従来の S i O₂ と S i₃ N₄ の積層膜では対応しきれなくなってしまい、より高い誘電率を持つ材料系が注目されている。このような材料系の中で T a O_x ($\varepsilon = \sim 30$) の適用が主として検討されていたが、他の材料の開発も活発に行われるようになってきている。

比較的高い誘電率を持つ誘電体材料として、(B a, S r) T i O₃ (B S T) や、P b (M g_{1/3} N b_{2/3}) O₃ (PMN) が知られている。

そこで、この種の誘電体材料を用いて薄膜容量素子を構成すれば、その小型化を図ることができるのではないかとも考えられる。

しかしながら、この種の誘電体材料は、温度補償用材料ではないため、温度係数が大きく (たとえばB S Tでは4000 p p m / °C超) 、こうした材料を用いて薄膜容量素子を構成した場合には、誘電率の温度特性が悪化することがあった。また、この種の誘電体材料を用いた場合、誘電体膜の薄層化に伴って誘電率が低下することもあった。さらに、薄層化に伴って誘電体膜に生じる孔により、リーキ特性や耐圧が劣化することもあった。さらには形成された誘電体膜は、表面平滑性が悪くなる傾向もあった。なお、近年、PMNなどの鉛化合物の環境へ与え

る影響の大きさから、鉛を含有しない高容量コンデンサが望まれている。

これに対し、積層セラミックコンデンサの小型化および大容量化を実現するには、1層あたりの誘電体層の厚みを可能な限り薄くし（薄層化）、所定サイズにおける誘電体層の積層数を可能な限り増やすこと（多層化）が望まれる。

しかしながら、たとえばシート法（誘電体層用ペーストを用いてキャリアフィルム上にドクターブレード法などにより誘電体グリーンシート層を形成し、この上に内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷した後、これらを1層ずつ剥離、積層していく方法）により積層セラミックコンデンサを製造する場合に、セラミック原料粉末よりも誘電体層を薄く形成することは不可能であり、しかも誘電体層の欠陥によるショートや内部電極切れなどの問題から、誘電体層をたとえば2 μm 以下に薄層化することは困難であった。また、1層あたりの誘電体層を薄層化した場合には、積層数にも限界があった。なお、印刷法（たとえばスクリーン印刷法を用いて、キャリアフィルム上に誘電体層用ペーストと内部電極層用ペーストとを交互に複数印刷した後、キャリアフィルムを剥離する方法）により積層セラミックコンデンサを製造する場合も同様の問題を有している。

このような理由により、積層セラミックコンデンサの小型化および高容量化には限界があった。

そこで、この問題を解決するために種々の提案がなされている（たとえば、特開昭56-144523号公報、特開平5-335173号公報、特開平5-335174号公報、特開平11-214245号公報、特開2000-124056号公報など）。これらの公報では、CVD法、蒸着法、スパッタリング法などの各種薄膜形成方法を用いて、誘電体薄膜と電極薄膜とを交互に積層する積層セラミックコンデンサの製造方法が開示されている。

しかしながら、これらの公報に記載された技術では、温度係数が小さく、比較的高い誘電率を保持しうる誘電体材料を用いて誘電体薄膜を構成する旨の記載はなく、温度補償用の薄膜積層コンデンサを開示するものではない。

また、これらの公報に記載された方法により形成される誘電体薄膜は、表面平滑性が悪く、あまりに多く積層すると電極がショートすることがあった。このため、せいぜい12～13層程度の積層数のものしか製造することができず、コン

デンサを小型化できても、誘電率の温度特性を悪化させることなく、高容量化を達成することはできなかった。

なお、文献「ビスマス層状構造強誘電体セラミックスの粒子配向とその圧電・焦電材料への応用」竹中正、京都大学工学博士論文（1984）の第3章の第23～77頁に示すように、組成式： $(Bi_2O_3)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが1～8の正数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素である組成物が、焼結法により得られるバルクのビスマス層状化合物誘電体を構成すること自体は知られている。

しかしながら、この文献には、上記の組成式で表される組成物を、どのような条件（たとえば基板の面と化合物のc軸配向度との関係）で薄膜化（たとえば1 μm 以下）した場合に、誘電率の温度特性に優れるとともに、薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、表面平滑性にも優れる薄膜を得ることができるかについては、何ら開示されていなかった。

発明の開示

本発明の目的は、誘電率の温度特性に優れるとともに、薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、表面平滑性にも優れる薄膜容量素子用組成物およびこれを用いた薄膜容量素子を提供することである。また、本発明は、このような薄膜容量素子用組成物を誘電体薄膜として用いて、小型で、誘電率の温度特性に優れ、比較的高容量を与える薄膜積層コンデンサを提供することも目的とする。さらに、本発明は、誘電率の温度特性に優れるとともに、薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、表面平滑性にも優れる高誘電率絶縁膜を提供することも目的とする。

本発明者らは、コンデンサに用いられる誘電体薄膜の材質とその結晶構造に関して鋭意検討した結果、特定組成のビスマス層状化合物を用い、しかも該ビスマ

ス層状化合物のc軸（[001]方位）を基板面に対して垂直に配向させて薄膜容量素子用組成物としての誘電体薄膜を構成することにより、すなわち基板面に對してビスマス層状化合物のc軸配向膜（薄膜法線がc軸に平行）を形成することにより、誘電率の温度特性に優れるとともに、薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失（ $\tan \delta$ が低い）を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、表面平滑性にも優れる薄膜容量素子用組成物、およびこれを用いた薄膜容量素子を提供できることを見出した。また、このような薄膜容量素子用組成物を誘電体薄膜として用いることにより、積層数を増大させることができ、小型で、誘電率の温度特性に優れ、比較的高容量を与える薄膜積層コンデンサを提供できることも見出し、本発明を完成させるに至った。さらに、このような組成物を高誘電率絶縁膜として用いることにより、薄膜容量素子以外の用途にも適用することが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明に係る薄膜容量素子用組成物は、

c軸が基板面に対して垂直に配向しているビスマス層状化合物を有する薄膜容量素子用組成物であつて、

該ビスマス層状化合物が、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが偶数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素であることを特徴とする。

本発明でいう「薄膜」とは、各種薄膜形成法により形成される厚さ数Åから數 μm 程度の材料の膜をいい、焼結法により形成される厚さ数百 μm 程度以上の厚膜のバルク（塊）を除く趣旨である。薄膜には、所定の領域を連続的に覆う連続膜の他、任意の間隔で断続的に覆う断続膜も含まれる。薄膜は、基板面の一部に形成してあってもよく、あるいは全部に形成してあってもよい。

本発明に係る薄膜容量素子用組成物により形成される誘電体薄膜（または高誘電率絶縁膜）の厚さは、好ましくは、5～1000nmである。このような厚さの場合に、本発明の作用効果が大きい。

本発明に係る薄膜容量素子用組成物の製造方法は、特に限定されないが、たと

えば、立方晶、正方晶、斜方晶、单斜晶などの[100]方位などに配向している基板を用いて、組成式：(Bi₂O₂)²⁺(A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻、またはBi₂A_{m-1}B_mO_{3m+3}で表され、前記組成式中の記号mが偶数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素であるビスマス層状化合物を有する薄膜容量素子用組成物を形成することにより、製造することができる。この場合、前記基板が単結晶で構成されていることが好ましい。

本発明に係る薄膜容量素子は、

基板上に、下部電極、誘電体薄膜および上部電極が順次形成してある薄膜容量素子であって、

前記誘電体薄膜が、上述した本発明に係る薄膜容量素子用組成物で構成することを特徴とする。

本発明に係る薄膜積層コンデンサは、

基板上に、誘電体薄膜と内部電極薄膜とが交互に複数積層してある薄膜積層コンデンサであって、

前記誘電体薄膜が、上述した本発明に係る薄膜容量素子用組成物で構成することを特徴とする。

本発明では、ビスマス層状化合物のc軸が基板面に対して垂直に100%配向していること、すなわちビスマス層状化合物のc軸配向度が100%であることが特に好ましいが、必ずしもc軸配向度が100%でなくてもよい。

好ましくは、前記ビスマス層状化合物のc軸配向度が80%以上、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上である。c軸配向度を向上させることで、本発明の作用効果が向上する。

好ましくは、前記ビスマス層状化合物を構成する組成式中のmが、2, 4, 6, 8のいずれか、さらに好ましくは、2または4のいずれかである。製造が容易だからである。

好ましくは、前記薄膜容量素子用組成物が、希土類元素(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Y

bおよびLuから選ばれる少なくとも1つの元素)をさらに有する。

好ましくは、前記希土類元素をReとし、前記ビスマス層状化合物の組成式を $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1-x}\text{Re}_x\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ と表した場合において、前記xは、好ましくは0.01～2.0、さらに好ましくは0.1～1.0である。希土類元素を含有させることで、リーク電流が小さくなり、ショート率が低下する。ただし、あまり含有させ過ぎると、膜質が悪くなる傾向にある。

好ましくは、本発明に係る薄膜容量素子および薄膜積層コンデンサでは、少なくとも−55°C～+150°Cの温度範囲における温度に対する誘電率の平均変化率($\Delta\epsilon$)が、±120 ppm/°C以内(基準温度25°C)である。

好ましくは、本発明に係る薄膜積層コンデンサは、前記内部電極薄膜が、貴金属、卑金属または導電性酸化物で構成してある。

本発明に係る薄膜容量素子および薄膜積層コンデンサでは、前記基板がアモルファス材料で構成されていてもよい。基板の上に形成される下部電極(または内部電極薄膜)は、[100]方位に形成してあることが好ましい。下部電極を[100]方位に形成することで、その上に形成される誘電体薄膜を構成するビスマス層状化合物のc軸を、基板面に対して垂直に配向させることができる。

本発明に係る薄膜容量素子用組成物では、特定組成のビスマス層状化合物がc軸配向して構成されている。このような特定組成のビスマス層状化合物がc軸配向して構成される薄膜容量素子用組成物およびこれを用いたコンデンサやキャパシタなどの薄膜容量素子は、誘電率の温度特性に優れる(温度に対する誘電率の平均変化率が、基準温度25°Cで、±120 ppm/°C以内)とともに、その膜厚を薄くしても、比較的高誘電率(たとえば100超)かつ低損失(tanδが0.02以下)を与えることができ、リーク特性に優れ(たとえば電界強度50kV/cmで測定したリーク電流が $1 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 以下、ショート率が10%以下)、耐圧が向上し(たとえば1000kV/cm以上)、表面平滑性にも優れる(たとえば表面粗さRaが2nm以下)。

また、本発明に係る薄膜容量素子用組成物は、誘電率の温度特性に優れるとともに、その膜厚を薄くしても比較的高誘電率を与えることができ、しかも表面平滑性が良好なので、該薄膜容量素子用組成物としての誘電体薄膜の積層数を増大

させることも可能である。したがって、このような薄膜容量素子用組成物を用いれば、小型で、誘電率の温度特性に優れ、比較的高容量を与える薄膜容量素子としての薄膜積層コンデンサを提供することもできる。

さらに、本発明の薄膜容量素子用組成物および薄膜容量素子は、周波数特性に優れ（たとえば特定温度下における高周波領域 1 MHz の誘電率の値と、それよりも低周波領域の 1 kHz の誘電率の値との比が、絶対値で 0.9~1.1）、電圧特性にも優れる（たとえば特定周波数下における測定電圧 0.1 V の誘電率の値と、測定電圧 5 V の誘電率の値との比が、絶対値で 0.9~1.1）。

さらにまた、本発明の薄膜容量素子用組成物は、静電容量の温度特性に優れる（温度に対する静電容量の平均変化率が、基準温度 25°C で、±120 ppm/°C 以内）。

薄膜容量素子としては、特に限定されないが、導電体—絶縁体—導電体構造を有するコンデンサ（たとえば単層型の薄膜コンデンサや積層型の薄膜積層コンデンサなど）やキャバシタ（たとえばDRAM用など）などが挙げられる。

薄膜容量素子用組成物としては、特に限定されないが、コンデンサ用誘電体薄膜組成物やキャバシタ用誘電体薄膜組成物などが挙げられる。

本発明に係る高誘電率絶縁膜は、本発明に係る薄膜容量素子用組成物と同じ組成の組成物で構成してある。本発明の高誘電率絶縁膜は、薄膜容量素子またはコンデンサの薄膜誘電体膜以外に、たとえば半導体装置のゲート絶縁膜、ゲート電極とフローティングゲートとの間の中間絶縁膜などとしても用いることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明に係る薄膜コンデンサの一例を示す断面図、

図 2 は本発明に係る薄膜積層コンデンサの一例を示す断面図、

図 3 は実施例 7 のコンデンササンプルの周波数特性を表すグラフ、

図 4 は実施例 7 のコンデンササンプルの電圧特性を表すグラフである。

発明を実施するための最良の態様

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

第1実施形態

本実施形態では、薄膜容量素子として、誘電体薄膜を単層で形成する薄膜コンデンサを例示して説明する。図1に示すように、本発明の一実施形態に係る薄膜コンデンサ2は、基板4を有し、この基板4の上には下部電極薄膜6が形成されている。下部電極薄膜6の上には誘電体薄膜8が形成されている。誘電体薄膜8の上には上部電極薄膜10が形成されている。

基板4としては、格子整合性の良い単結晶（たとえば、SrTiO₃ 単結晶、MgO 単結晶、LaAlO₃ 単結晶など）、アモルファス材料（たとえば、ガラス、溶融石英、SiO₂ / Siなど）、その他の材料（たとえば、ZrO₂ / Si、CeO₂ / Siなど）などで構成される。特に、立方晶、正方晶、斜方晶、単斜晶などの[100]方位などに配向している基板で構成していることが好ましい。基板4の厚みは、特に限定されず、たとえば100～1000μm程度である。

基板4に格子整合性の良い単結晶を用いる場合の下部電極薄膜6としては、たとえば、CaRuO₃ やSrRuO₃などの導電性酸化物、あるいはPtやRuなどの貴金属で構成してあることが好ましく、より好ましくは[100]方位に配向した導電性酸化物あるいは貴金属で構成される。基板4として[100]方位に配向しているものを用いると、その表面に[100]方位に配向した導電性酸化物あるいは貴金属を形成することができる。下部電極薄膜6を[100]方位に配向した導電性酸化物あるいは貴金属で構成することで、下部電極薄膜6上に形成される誘電体薄膜8の[001]方位への配向性、すなわちc軸配向性が高まる。このような下部電極薄膜6は、通常の薄膜形成法で作製されるが、たとえばスパッタリング法やパルスレーザー蒸着法（PLD）等の物理的蒸着法において、下部電極薄膜6が形成される基板4の温度を、好ましくは300°C以上、より好ましくは500°C以上として形成することが好ましい。

基板4にアモルファス材料を用いる場合の下部電極薄膜6としては、たとえばITOなどの導電性ガラスで構成することもできる。基板4に格子整合性の良い単結晶を用いた場合、その表面に[100]方位に配向した下部電極薄膜6を形成することが容易であり、これにより、該下部電極薄膜6上に形成される誘電体

薄膜8のc軸配向性が高まりやすい。しかしながら、基板4にガラスなどのアモルファス材料を用いても、c軸配向性が高められた誘電体薄膜8を形成することは可能である。この場合、誘電体薄膜8の成膜条件を最適化する必要がある。

その他の下部電極薄膜6としては、たとえば、金(Au)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)などの貴金属またはそれらの合金の他、ニッケル(Ni)、銅(Cu)などの卑金属またはそれらの合金を用いることができる。

下部電極薄膜6の厚みは、特に限定されないが、好ましくは10~1000nm、より好ましくは50~100nm程度である。

上部電極薄膜10としては、前記下部電極薄膜6と同様の材質で構成することができる。また、その厚みも同様とすればよい。

誘電体薄膜8は、本発明の薄膜容量素子用組成物の一例であり、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表されるビスマス層状化合物を含有する。一般に、ビスマス層状化合物は、(m-1)個の ABO_3 で構成されるペロブスカイト格子が連なった層状ペロブスカイト層の上下を、一対の Bi およびOの層でサンドイッチした層状構造を示す。本実施形態では、このようなビスマス層状化合物の[001]方位への配向性、すなわちc軸配向性が高められている。すなわち、ビスマス層状化合物のc軸が、基板4に対して垂直に配向するように誘電体薄膜8が形成されている。

本発明では、ビスマス層状化合物のc軸配向度が100%であることが特に好ましいが、必ずしもc軸配向度が100%でなくてもよく、ビスマス層状化合物の、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上がc軸配向していればよい。たとえば、ガラスなどのアモルファス材料で構成される基板4を用いてビスマス層状化合物をc軸配向させる場合には、該ビスマス層状化合物のc軸配向度が、好ましくは80%以上であればよい。また、後述する各種薄膜形成法を用いてビスマス層状化合物をc軸配向させる場合には、該ビスマス層状化合物のc軸配向度が、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上であればよい。

ここでいうビスマス層状化合物のc軸配向度(F)とは、完全にランダムな配向をしている多結晶体のc軸のX線回折強度をP0とし、実際のc軸のX線回折

強度をPとした場合、 $F (\%) = (P - P_0) / (1 - P_0) \times 100 \dots$ (式1)により求められる。式1でいうPは、(001)面からの反射強度I(001)の合計 $\Sigma I(001)$ と、各結晶面(hkl)からの反射強度I(hkl)の合計 $\Sigma I(hkl)$ との比($\{\Sigma I(001) / \Sigma I(hkl)\}$)であり、P0についても同様である。但し、式1ではc軸方向に100%配向している場合のX線回折強度Pを1としている。また、式1より、完全にランダムな配向をしている場合($P = P_0$)には、 $F = 0\%$ であり、完全にc軸方向に配向をしている場合($P = 1$)には、 $F = 100\%$ である。

なお、ビスマス層状化合物のc軸とは、一対の(Bi₂O₃)²⁺層同士を結ぶ方向、すなわち[001]方位を意味する。このようにビスマス層状化合物をc軸配向させることで、誘電体薄膜8の誘電特性が最大限に発揮される。すなわち、誘電率の温度特性に優れるとともに、誘電体薄膜8の膜厚をたとえば100nm以下と薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失(tanδが低い)を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、表面平滑性にも優れる。tanδが減少すれば、損失Q(1/tanδ)値は上昇する。

上記式中、記号mは偶数であれば特に限定されない。記号mが偶数であると、c面と平行に鏡映面を持つため、該鏡映面を境として自発分極のc軸方向成分は互いにうち消し合って、c軸方向に分極軸を有さないこととなる。このため、常誘電性が保持されて、誘電率の温度特性が向上するとともに、低損失(tanδが低い)が実現される。なお、誘電率は、mが奇数のときより低下する傾向にあるが、従来の温度補償用材料よりは良好な値が得られる。特に、記号mを大きくすることで、誘電率の上昇が期待できる。

上記式中、記号Aは、Na、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素で構成される。なお、記号Aを2つ以上の元素で構成する場合において、それらの比率は任意である。

上記式中、記号Bは、Fe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素で構成される。なお、記号Bを2つ以上の元素で構成する場合において、それらの比率は任意である。

誘電体薄膜8には、前記ビスマス層状化合物に対し、Sc、Y、La、Ce、

P_r、N_d、P_m、S_m、E_u、G_d、T_b、D_y、H_o、E_r、T_m、Y_bおよびL_uから選ばれる少なくとも1つの元素（希土類元素R_e）をさらに有していることが好ましい。希土類元素による置換量は、mの値により異なるが、たとえばm=4の場合、組成式：B_{i₂}A_{3-x}R_{e_x}B₄O₁₅において、好ましくは0.01≤x≤2.0、より好ましくは0.1≤x≤1.0である。誘電体薄膜8は、希土類元素R_eを有していないなくとも、後述するようにリーク特性に優れるものではある。しかしながら、これを有している場合には、リーク特性を一層優れたものとすることができます。

たとえば、希土類元素R_eを有していない誘電体薄膜8では、電界強度50kV/cmで測定したときのリーク電流を、好ましくは $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下とすることができ、しかもショート率を、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下とすることができる。

これに対し、希土類元素R_eを有している誘電体薄膜8では、同条件で測定したときのリーク電流を、好ましくは $5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下とすることができ、しかもショート率を、好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下とすることができる。

誘電体薄膜8は、膜厚が200nm以下であることが好ましく、高容量化の点からは、より好ましくは100nm以下である。なお、膜厚の下限は、膜の絶縁性を考慮すると、好ましくは30nm程度である。

誘電体薄膜8は、たとえばJIS-B0601に準拠した表面粗さ（Ra）が、好ましくは2nm以下、より好ましくは1nm以下である。

誘電体薄膜8では、25°C（室温）および測定周波数100kHz（AC20mV）における誘電率が、100超であることが好ましく、より好ましくは150以上である。

誘電体薄膜8では、25°C（室温）および測定周波数100kHz（AC20mV）におけるtanδが、0.02以下であることが好ましく、より好ましくは0.01以下である。また、損失Q値が、好ましくは50以上、より好ましくは100以上である。

誘電体薄膜8では、特定温度（たとえば25°C）下での周波数を、たとえば1

MHz程度の高周波領域まで変化させても、誘電率の変化（特に低下）が少ない。具体的には、たとえば、特定温度下における高周波領域1MHzでの誘電率の値と、それよりも低周波領域の1kHzでの誘電率の値との比を、絶対値で0.9～1.1とすることができる。すなわち周波数特性が良好である。

誘電体薄膜8では、特定周波数（たとえば10kHz、100kHz、1MHzなど）下での測定電圧（印加電圧）を、たとえば5V程度まで変化させても、静電容量の変化が少ない。具体的には、たとえば特定周波数下における測定電圧0.1Vでの誘電率の値と、測定電圧5Vでの誘電率の値との比を、0.9～1.1とすることができます。すなわち電圧特性が良好である。

このような誘電体薄膜8は、真空蒸着法、高周波スパッタリング法、パルスレーザー蒸着法（PLD）、MOCVD（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法、ゾルゲル法などの各種薄膜形成法を用いて形成することができる。

本実施形態では、特定方位（[100]方位等）に配向している基板等を用いて誘電体薄膜8を形成する。製造コストを低下させる観点からは、アモルファス材料で構成された基板4を用いることがより好ましい。このようにして形成された誘電体薄膜8を用いれば、特定組成のビスマス層状化合物がc軸配向して構成される。このような誘電体薄膜8およびこれを用いた薄膜コンデンサ2では、誘電率の温度特性に優れるとともに、誘電体薄膜の膜厚をたとえば100nm以下と薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、表面平滑性にも優れる。

また、このような誘電体薄膜8および薄膜コンデンサ2は、周波数特性や電圧特性にも優れる。

第2実施形態

本実施形態では、薄膜容量素子として、誘電体薄膜を多層で形成する薄膜積層コンデンサを例示して説明する。

図2に示すように、本発明の一実施形態に係る薄膜積層コンデンサ20は、コンデンサ素体22を有する。コンデンサ素体22は、基板4a上に、誘電体薄膜8aと、内部電極薄膜24, 26とが交互に複数配置してあり、しかも最外部に配置される誘電体薄膜8aを覆うように保護層30が形成してある多層構造を持

つ。コンデンサ素体22の両端部には、一対の外部電極28，29が形成してあり、該一対の外部電極28，29は、コンデンサ素体22の内部で交互に複数配置された内部電極薄膜24，26の露出端面に電気的に接続されてコンデンサ回路を構成する。コンデンサ素体22の形状は、特に限定されないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法は特に限定されないが、たとえば縦(0.01～10mm)×横(0.01～10mm)×高さ(0.01～1mm)程度とされる。

基板4aは、上述した第1実施形態の基板4と同様の材質で構成される。誘電体薄膜8aは、上述した第1実施形態の誘電体薄膜8と同様の材質で構成される。

内部電極薄膜24，26は、上述した第1実施形態の下部電極薄膜6，上部電極薄膜10と同様の材質で構成される。外部電極28，29の材質は、特に限定されず、 CaRuO_3 や SrRuO_3 などの導電性酸化物； Cu や Cu 合金あるいは Ni や Ni 合金等の卑金属； Pt 、 Ag 、 Pd や Ag-Pd 合金などの貴金属；などで構成される。その厚みは、特に限定されないが、たとえば10～100nm程度とすればよい。保護層30の材質は、特に限定されないが、たとえばシリコン酸化膜、アルミニウム酸化膜などで構成される。

薄膜積層コンデンサ20は、基板4a上に、たとえばメタルマスクなどのマスクを施して1層目の内部電極薄膜24を形成した後、この内部電極薄膜24の上に誘電体薄膜8aを形成し、この誘電体薄膜8aの上に2層目の内部電極薄膜26を形成する。このような工程を複数回繰り返した後、基板4aとは反対側の最外部に配置される誘電体薄膜8aを保護膜30で被覆することにより、基板4a上に内部電極薄膜24，26と誘電体薄膜8aとが交互に複数配置されたコンデンサ素体22が形成される。保護膜30で被覆することで、コンデンサ素体22の内部に対する大気中の水分の影響を小さくすることができる。そして、コンデンサ素体22の両端部に、ディッピングやスパッタ等によって、外部電極28，29を形成すると、奇数層目の内部電極薄膜24が一方の外部電極28と電気的に接続されて導通し、偶数層目の内部電極薄膜26が他方の外部電極29と電気的に接続されて導通し、薄膜積層コンデンサ20が得られる。

本実施形態では、製造コストを低下させる観点からは、アモルファス材料で構

成された基板4aを用いることがより好ましい。

本実施形態で用いる誘電体薄膜8aは、誘電率の温度特性に優れるとともに、薄くしても比較的高誘電率を与えることができ、しかも表面平滑性が良好なので、その積層数を20層以上、好ましくは50層以上とすることが可能である。このため、小型で、誘電率の温度特性に優れ、比較的高容量を与える薄膜積層コンデンサ20を提供することができる。

以上のような本実施形態に係る薄膜コンデンサ2および薄膜積層コンデンサ20では、少なくとも-55°C～+150°Cの温度範囲における温度に対する誘電率の平均変化率($\Delta \varepsilon$)が、±120 ppm/°C以内(基準温度25°C)であることが好ましく、より好ましくは±100 ppm/°C以内である。

次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

下部電極薄膜となるCaRuO₃を[100]方位にエピタキシャル成長させたSrTiO₃単結晶基板((100) CaRuO₃ // (100) SrTiO₃)を800°Cに加熱した。次に、CaRuO₃下部電極薄膜の表面に、パルスレーザ蒸着法にて、Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅(以下、NBTとも言う)焼結体(この焼結体は、組成式: Bi₂A_{m-1}B_mO_{3m+3}において、記号m=4、記号A₃=Na_{0.5}, Bi_{2.5}および記号B₄=Ti₄として表される)を原料に用いて、膜厚約200nmのNBT薄膜(誘電体薄膜)を形成した。

このNBT薄膜の結晶構造をX線回折(XRD)測定したところ、[001]方位に配向していること、すなわちSrTiO₃単結晶基板表面に対して垂直にc軸配向していることが確認できた。また、このNBT薄膜の表面粗さ(Ra)を、JIS-B0601に準じて、AFM(原子間力顕微鏡、セイコーアイナスツルメンツ社製、SPI3800)で測定した。

次に、NBT薄膜の表面に、0.1mmφのPt上部電極薄膜をスパッタリング法により形成し、薄膜コンデンサのサンプルを作製した。

得られたコンデンササンプルの電気特性(誘電率、tanδ、損失Q値、リーク電流、ショート率)および誘電率の温度特性を評価した。

誘電率（単位なし）は、コンデンササンプルに対し、デジタルLCRメータ（YHP社製4274A）を用いて、室温（25°C）、測定周波数100kHz（AC20mV）の条件で測定された静電容量と、コンデンササンプルの電極寸法および電極間距離とから算出した。

$\tan \delta$ は、上記静電容量を測定した条件と同一条件で測定し、これに伴って損失Q値を算出した。

リーク電流特性（単位はA/cm²）は、電界強度50kV/cmで測定した。

ショート率（単位は%）は、20個の上部電極について測定を行い、そのうちショートしたもの割合を算出した。

誘電率の温度特性は、コンデンササンプルに対し、上記条件で誘電率を測定し、基準温度を25°Cとしたとき、-55～+150°Cの温度範囲内での温度に対する誘電率の平均変化率（ $\Delta \varepsilon$ ）を測定し、温度係数（ppm/°C）を算出した。

これらの結果を表1に示す。

比較例1

下部電極薄膜となるCaRuO₃を[110]方位にエピタキシャル成長させたSrTiO₃単結晶基板((110)CaRuO₃//(110)SrTiO₃)を用いた以外は、実施例1と同様にして、CaRuO₃下部電極薄膜の表面に膜厚約200nmのNBT薄膜（誘電体薄膜）を形成した。このNBT薄膜の結晶構造をX線回折(XRD)測定したところ、[118]方位に配向しており、SrTiO₃単結晶基板表面に対して垂直にc軸配向していないことを確認した。そして、実施例1と同様に、NBT薄膜の表面粗さ(Ra)と、薄膜コンデンササンプルの電気特性および誘電率の温度特性とを評価した。結果を表1に示す。

比較例2

下部電極薄膜となるCaRuO₃を[111]方位にエピタキシャル成長させたSrTiO₃単結晶基板((111)CaRuO₃//(111)SrTiO₃)を用いた以外は、実施例1と同様にして、CaRuO₃下部電極薄膜の表面に膜厚約200nmのNBT薄膜（誘電体薄膜）を形成した。このNBT薄膜の結晶構造をX線回折(XRD)測定したところ、[104]方位に配向しており、SrTiO₃単結晶基板表面に対して垂直にc軸配向していないことを確認した。

そして、実施例1と同様に、NBT薄膜の表面粗さ（Ra）と、薄膜コンデンササンプルの電気特性および誘電率の温度特性とを評価した。結果を表1に示す。

表1

	基板の面方位	膜の配向方向	表面粗さ Ra(nm)	リーク電流 (A/cm ²)	ショート率 (%)	誘電率	温度係数 (ppm/°C)	tan δ	損失Q値
実施例1	[100]	[001]	0.6	1×10^{-8}	5	150	+30	<0.01	>100
比較例1	[110]	[118]	4	1×10^{-6}	50	170	+150	>0.01	<100
比較例2	[111]	[104]	20	1×10^{-4}	90	200	+200	>0.01	<100

表1に示すように、実施例1で得られたビスマス層状化合物のc軸配向膜は、誘電率は劣るもの、リーク特性に優れていることが確認できた。これにより、より一層の薄膜化が期待でき、ひいては薄膜コンデンサとしての高容量化も期待できる。また、実施例1では、温度係数が+30 ppm/°Cと非常に小さいのに、誘電率が150と比較的大きく、比較例1～2で得られた他の配向方向よりも、温度補償用コンデンサ材料として優れた基本特性を有していることも確認できた。さらに、実施例1では、比較例1～2と比較して表面平滑性に優れることから、積層構造作製に好適な薄膜材料であることも確認できた。すなわち、実施例1により、ビスマス層状化合物のc軸配向膜の有効性が確認できた。

実施例2

CaRuO₃下部電極薄膜の表面に膜厚約35nmのNBT薄膜（誘電体薄膜）を形成した以外は、実施例1と同様にして、NBT薄膜の表面粗さ（Ra）と、薄膜コンデンササンプルの電気特性（誘電率、tan δ、損失Q値、リーク電流、耐圧）および誘電率の温度特性とを評価した。結果を表2に示す。なお、耐圧（単位はkV/cm）は、リーク特性測定において、電圧を上昇させることにより測定した。

実施例3

CaRuO₃下部電極薄膜の表面に膜厚約50nmのNBT薄膜（誘電体薄膜）を形成した以外は、実施例1と同様にして、NBT薄膜の表面粗さ（Ra）と、

薄膜コンデンササンプルの電気特性および誘電率の温度特性とを評価した。結果を表2に示す。

実施例4

CaRuO_3 下部電極薄膜の表面に膜厚約 100 nm の NBT 薄膜（誘電体薄膜）を形成した以外は、実施例1と同様にして、NBT 薄膜の表面粗さ (R_a) と、薄膜コンデンササンプルの電気特性および誘電率の温度特性とを評価した。結果を表2に示す。

表2

	膜厚 (nm)	表面粗さ R_a (nm)	リーク電流 (A/cm ²)	耐圧 (kV/cm)	誘電率	温度係数 (ppm/°C)	$\tan \delta$	損失Q値
実施例2	35	0.6	5×10^{-7}	>1000	150	+30	<0.04	>25
実施例3	50	0.6	1×10^{-7}	>1000	150	+30	<0.02	>50
実施例4	100	0.6	4×10^{-8}	>1000	150	+30	<0.01	>100

表2に示すように、c軸配向膜にて膜厚を小さくした場合、リーク特性は若干悪くなるものの、表面粗さや誘電率は変化しないことが確認できた。

なお、文献1 (Y. Sakashita, H. Segawa, K. Tominaga and M. Okada, J. Appl. Phys. 73, 7857 (1993)) では、c軸配向した PZT ($Zr/Ti = 1$) 薄膜の膜厚と、誘電率との関係が示されている。ここでは、PZT 薄膜の膜厚が 500 nm、200 nm、80 nm と薄層化されるに従って、誘電率 (@ 1 kHz) が 300、250、100 と減少する結果が示されている。文献2 (Y. Takeshima, K. Tanaka and Y. Sakabe, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 5389 (2000)) では、a軸配向した BST ($Ba : Sr = 0.6 : 0.4$) 薄膜の膜厚と、誘電率との関係が示されている。ここでは、BST 薄膜の膜厚が 150 nm、100 nm、50 nm と薄層化されるに従って、誘電率が 1200、850、600 と減少する結果が示されている。文献3 (H. J. Cho and H. J. Kim, Appl. Phys. Lett. 72, 78

6 (1998)) では、a軸配向したB S T (Ba : Sr = 0.35 : 0.65) 薄膜の膜厚と、誘電率との関係が示されている。ここでは、B S T 薄膜の膜厚が 80 nm、55 nm、35 nm と薄層化されるに従って、誘電率 (@ 10 kHz) が 330、220、180 と減少する結果が示されている。

また、実施例 2 における膜厚 35 nmにおいても、耐圧は 1000 kV/cm 以上得られることも確認できた。したがって、本材料は薄膜コンデンサとして好適であるといえる。さらに、実施例 2~4 では、温度係数が +30 ppm/°C と非常に小さいのに、誘電率が 150 と比較的大きく、温度補償用コンデンサ材料として優れた基本特性を有していることも確認できた。さらにまた、表面平滑性に優れることから、積層構造作製に好適な薄膜材料であるといえる。

実施例 5

まず、[100] 方位に配向している SrTiO₃ 単結晶基板（厚さ 0.3 mm）4a（図 2 参照。以下同様）を準備し、この基板 4a 上に所定パターンのメタルマスクを施し、パルスレーザー蒸着法にて、内部電極薄膜 24 としての CaRuO₃ 製電極薄膜を膜厚 100 nm で形成した（パターン 1）。

次に、パルスレーザー蒸着法にて、内部電極薄膜 24 を含む基板 4a の全面に、誘電体薄膜 8a としての NBT 薄膜を実施例 1 と同様にして膜厚 100 nm で形成した。この NBT 薄膜の結晶構造を X 線回折 (XRD) 測定したところ、[001] 方位に配向していること、すなわち c 軸配向していることが確認できた。この NBT 薄膜の表面粗さ (Ra) を、実施例 1 と同様にして測定したところ、0.6 nm であり、表面平滑性に優れていた。

次に、この NBT 薄膜上に所定パターンのメタルマスクを施し、パルスレーザー蒸着法にて、内部電極薄膜 26 としての CaRuO₃ 製電極薄膜を膜厚 100 nm で形成した（パターン 2）。

次に、パルスレーザー蒸着法にて、内部電極薄膜 26 を含む基板 4a の全面に、再び、誘電体薄膜 8a としての NBT 薄膜を実施例 1 と同様にして膜厚 100 nm で形成した。

これらの手順を繰り返して NBT 薄膜を 20 層積層させた。そして、最外部に配置される誘電体薄膜 8a の表面をシリカで構成される保護層 30 で被覆してコ

ンデンサ素体 22を得た。

次に、コンデンサ素体 22の両端部に、Agで構成される外部電極 28, 29を形成し、縦1mm×横0.5mm×厚さ0.4mmの直方体形状の薄膜積層コンデンサのサンプルを得た。

得られたコンデンササンプルの電気特性（誘電率、誘電損失、Q値、リーク電流、ショート率）を実施例1と同様に評価したところ、誘電率は150、 $\tan \delta$ は0.02、損失Q値は50、リーク電流は $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ であり、良好な結果が得られた。また、コンデンササンプルの誘電率の温度特性を実施例1と同様に評価したところ、温度係数は30 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ であった。

実施例6

バルスレーザ蒸着法による原料として、希土類元素としてのLaが添加された $\text{Na}_{0.5} \text{La}_x \text{Bi}_{2.5-x} \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$ (NLBT)焼結体（この焼結体は、組成式： $\text{Bi}_2 \text{A}_{m-1} \text{B}_m \text{O}_{3m+3}$ において、記号 $m=4$ 、記号 $A_3 = \text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{2.5-x}$, La_x および記号 $B_4 = \text{Ti}_4$ として表される。ここで、 $x=0, 0.2, 0.4$ と変化させた）を用い、膜厚約50nmのNLBT薄膜（誘電体薄膜）を形成した以外は、実施例1と同様にして、コンデンササンプルの電気特性（リーク電流、ショート率）を評価した。結果を表3に示す。

表3

	組成 (x=)	リーク電流 (A/cm ²)	ショート率 (%)
実施例6	0	1×10^{-7}	10
実施例6	0.2	5×10^{-8}	5
実施例6	0.4	5×10^{-8}	5

表3に示すように、LTBのc軸配向膜にて組成xを大きくすると、リーク電流が小さくなり、ショート率が低下することが分かった。

実施例7

本実施例では、実施例1で作製された薄膜コンデンサのサンプルを用いて、周

波数特性および電圧特性を評価した。

周波数特性は、以下のようにして評価した。コンデンササンプルについて、室温（25°C）にて周波数を1kHzから1MHzまで変化させ、静電容量を測定し、誘電率を計算した結果を図3に示した。静電容量の測定にはLCRメータを用いた。図3に示すように、特定温度下での周波数を1MHzまで変化させても、誘電率の値が変化しないことが確認できた。すなわち周波数特性に優れていることが確認された。

電圧特性は、以下のようにして評価した。コンデンササンプルについて、特定の周波数（100kHz）下での測定電圧（印加電圧）を0.1V（電界強度5kV/cm）から5V（電界強度250kV/cm）まで変化させ、特定電圧下での静電容量を測定（測定温度は25°C）し、誘電率を計算した結果を図4に示した。静電容量の測定にはLCRメータを用いた。図4に示すように、特定周波数下での測定電圧を5Vまで変化させても、誘電率の値が変化しないことが確認できた。すなわち電圧特性に優れていることが確認された。

実施例8

下部電極薄膜の表面に、Sr_{(C₁₁H₁₉O₂)₂}(C₈H₂₃N₅)₂、Bi(C₂H₅)₃及びTi_{(O-i-C₃H₇)₄}を原料に用い、MOCVD法にて、膜厚約50nmのSrBi₄Ti₄O₁₅（以下、SBTiとも言う）薄膜（高誘電率絶縁膜）（組成式：Bi₂A_{m-1}B_mO_{3m+3}において、記号m=4、記号A₃=Sr+Bi₂および記号B₄=Ti₄として表される）を形成した。

このSBTi薄膜の結晶構造をX線回折（XRD）測定したところ、[001]方位に配向していること、すなわちSrTiO₃単結晶基板表面に対して垂直にc軸配向していることが確認できた。また、このSBTi薄膜の表面粗さ（Ra）を、実施例1と同様にして測定した。

また、このSBTi薄膜から成る高誘電率絶縁膜について、実施例1と同様にして、電気特性（誘電率、tanδ、損失Q値、リーク電流、ショート率）および誘電率の温度特性を評価した。これらの結果を表4に示す。

表4

	膜厚 (nm)	表面粗さ Ra(nm)	リーク電流 (A/cm ²)	耐圧 (kV/cm)	誘電率	温度係数 (ppm/°C)	tan δ	損失Q値
実施例8	50	0.7	1×10^{-7}	>1000	200	-150	<0.02	>50
実施例9	50	0.5	5×10^{-8}	>1000	50	-500	<0.02	>50
実施例10	50	0.7	1×10^{-7}	>1000	200	-100	<0.02	>50

実施例9

下部電極薄膜の表面に、Bi(CH₃)₃及びSr[Ta(OC₂H₅)₆]₂を原料に用い、MOCVD法にて、膜厚約50nmのSrBi₂Ta₂O₉（以下、SBTとも言う）薄膜（高誘電率絶縁膜）（組成式：Bi₂A_{m-1}B_mO_{3m+3}において、記号m=2、記号A₁=SrおよびB₂=Ta₂として表される）を形成した。

このSBT薄膜の結晶構造をX線回折（XRD）測定したところ、[001]方位に配向していること、すなわちSrTiO₃単結晶基板表面に対して垂直にc軸配向していることが確認できた。また、このSBT薄膜の表面粗さ（Ra）を、実施例1と同様にして測定した。

また、このSBTi薄膜から成る高誘電率絶縁膜について、実施例1と同様にして、電気特性（誘電率、tan δ、損失Q値、リーク電流、ショート率）および誘電率の温度特性を評価した。これらの結果を表4に示す。

実施例10

下部電極薄膜の表面に、パルスレーザ蒸着法にて、CaBi₄Ti₄O₁₅（以下、CBTiとも言う）焼結体（この焼結体は、組成式：Bi₂A_{m-1}B_mO_{3m+3}において、記号m=4、記号A₃=Ca+B₂および記号B₄=Ti₄として表される）を原料に用いて、膜厚約50nmのCBTi薄膜（高誘電率絶縁膜）を形成した。

このCBTi薄膜の結晶構造をX線回折（XRD）測定したところ、[001]方位に配向していること、すなわちSrTiO₃単結晶基板表面に対して垂直にc軸配向していることが確認できた。また、このSBT薄膜の表面粗さ（Ra）を、実施例1と同様にして測定した。

また、このC B T i 薄膜から成る高誘電率絶縁膜について、実施例 1 と同様にして、電気特性（誘電率、 $\tan \delta$ 、損失Q値、リーク電流、ショート率）および誘電率の温度特性を評価した。これらの結果を表 4 に示す。

以上、本発明の実施形態および実施例について説明してきたが、本発明はこうした実施形態および実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

請 求 の 範 囲

1. c 軸が基板面に対して垂直に配向しているビスマス層状化合物を有する薄膜容量素子用組成物であって、

該ビスマス層状化合物が、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+3})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号 m が偶数、記号 A が Na、K、Pb、Ba、Sr、Ca および Bi から選ばれる少なくとも 1 つの元素、記号 B が Fe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、Mo および W から選ばれる少なくとも 1 つの元素であることを特徴とする薄膜容量素子用組成物。

2. 前記ビスマス層状化合物の c 軸配向度が 80% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜容量素子用組成物。

3. 希土類元素 (Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu から選ばれる少なくとも 1 つの元素) をさらに有する請求項 1 または 2 に記載の薄膜容量素子用組成物。

4. 前記希土類元素を Re とし、前記ビスマス層状化合物の組成式を $Bi_2A_{m-1-x}Re_xB_mO_{3m+3}$ と表した場合において、前記 x が、0.01 ~ 2.0 である請求項 3 に記載の薄膜容量素子用組成物。

5. 前記ビスマス層状化合物を構成する組成式中の m が、2, 4, 6, 8 のいずれかである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の薄膜容量素子用組成物。

6. 基板上に、下部電極、誘電体薄膜および上部電極が順次形成してある薄膜容量素子であって、

前記誘電体薄膜が、薄膜容量素子用組成物で構成してあり、

該薄膜容量素子用組成物が、c 軸が基板面に対して垂直に配向しているビスマス層状化合物を有し、

該ビスマス層状化合物が、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号 m が偶数、記号 A が Na、K、Pb、Ba、Sr、Ca および Bi から選ばれる少なくとも 1 つの元素、記号 B が Fe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、Mo および W から選ばれる少なくとも 1 つの元素であることを特徴とする薄膜容量素子。

7. 前記ビスマス層状化合物の c 軸配向度が 80 % 以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の薄膜容量素子。

8. 前記薄膜容量素子用組成物が、希土類元素 (Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu から選ばれる少なくとも 1 つの元素) をさらに有する請求項 6 または 7 に記載の薄膜容量素子。

9. 前記希土類元素を Re とし、前記ビスマス層状化合物の組成式を $Bi_2A_{m-1-x}Re_xB_mO_{3m+3}$ と表した場合において、前記 x が、0.01 ~ 2.0 である請求項 8 に記載の薄膜容量素子。

10. 少なくとも -55 °C ~ +150 °C の温度範囲における温度に対する誘電率の平均変化率 ($\Delta \varepsilon$) が、±120 ppm/°C 以内 (基準温度 25 °C) である請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の薄膜容量素子。

11. 前記基板がアモルファス材料で構成されている請求項 6 ~ 10 のいずれかに記載の薄膜容量素子。

12. 前記誘電体薄膜の厚さが、5 ~ 1000 nm である請求項 6 ~ 11 のいずれかに記載の薄膜容量素子。

13. 前記ビスマス層状化合物を構成する組成式中のmが、2，4，6，8のいずれかである請求項6～12のいずれかに記載の薄膜容量素子。

14. 前記下部電極が、[100]方位に前記基板上にエピタキシャル成長により形成してある請求項6～13のいずれかに記載の薄膜容量素子。

15. 基板上に、誘電体薄膜と内部電極薄膜とが交互に複数積層してある薄膜積層コンデンサであつて、

前記誘電体薄膜が、薄膜容量素子用組成物で構成しており、該薄膜容量素子用組成物が、c軸が基板面に対して垂直に配向しているビスマス層状化合物を有し、

前記ビスマス層状化合物が、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが偶数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素であることを特徴とする薄膜積層コンデンサ。

16. 前記ビスマス層状化合物のc軸配向度が80%以上であることを特徴とする請求項15に記載の薄膜積層コンデンサ。

17. 前記薄膜容量素子用組成物が、希土類元素(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1つの元素)をさらに有する請求項15または16に記載の薄膜積層コンデンサ。

18. 前記希土類元素をReとし、前記ビスマス層状化合物の組成式を $Bi_2A_{m-1-x}Re_xB_mO_{3m+3}$ と表した場合において、前記xが、0.01

～2. 0である請求項17に記載の薄膜積層コンデンサ。

19. 少なくとも $-55^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における温度に対する誘電率の平均変化率($\Delta \varepsilon$)が、 $\pm 120 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以内(基準温度 25°C)である請求項15～18のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

20. 前記内部電極薄膜が、貴金属、卑金属または導電性酸化物で構成してあることを特徴とする請求項15～19のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

21. 前記基板がアモルファス材料で構成されている請求項15～20のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

22. 前記誘電体薄膜の厚さが、 $5 \sim 1000 \text{ nm}$ である請求項15～21のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

23. 前記ビスマス層状化合物を構成する組成式中のmが、2, 4, 6, 8のいずれかである請求項15～22のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

24. 前記内部電極薄膜が、[100]方位に形成してある請求項15～23のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

25. c軸が基板面に対して垂直に配向しているビスマス層状化合物を有するコンデンサ用誘電体薄膜組成物であつて、

該ビスマス層状化合物が、組成式： $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 、または $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが偶数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、Moお

よりWから選ばれる少なくとも1つの元素であることを特徴とするコンデンサ用誘電体薄膜組成物。

26. 前記ビスマス層状化合物のc軸配向度が80%以上であることを特徴とする請求項25に記載のコンデンサ用誘電体薄膜組成物。

27. 基板上に、下部電極、誘電体薄膜および上部電極が順次形成してある薄膜コンデンサであって、

前記誘電体薄膜が、誘電体薄膜組成物で構成してあり、

該誘電体薄膜組成物が、c軸が基板面に対して垂直に配向しているビスマス層状化合物を有し、

該ビスマス層状化合物が、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが偶数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素であることを特徴とする薄膜コンデンサ。

28. 前記ビスマス層状化合物のc軸配向度が80%以上であることを特徴とする請求項27に記載の薄膜コンデンサ。

29. 少なくとも-55°C～+150°Cの温度範囲における温度に対する誘電率の平均変化率($\Delta \varepsilon$)が、±120 ppm/°C以内(基準温度25°C)である請求項27または28に記載の薄膜コンデンサ。

30. c軸が基板面に対して垂直に配向しているビスマス層状化合物を有する高誘電率絶縁膜であって、

該ビスマス層状化合物が、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが偶数、記号A

がNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素であることを特徴とする高誘電率絶縁膜。

31. 前記ビスマス層状化合物のc軸配向度が80%以上であることを特徴とする請求項30に記載の高誘電率絶縁膜。

32. 前記ビスマス層状化合物が、希土類元素（Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1つの元素）を含むことを特徴とする請求項30または31に記載の高誘電率絶縁膜。

33. 前記希土類元素をReとし、前記ビスマス層状化合物の組成式を $Bi_2 A_{m-1-x} Re_x B_m O_{3m+3}$ と表した場合において、前記xが、0.01～2.0である請求項32に記載の高誘電率絶縁膜。

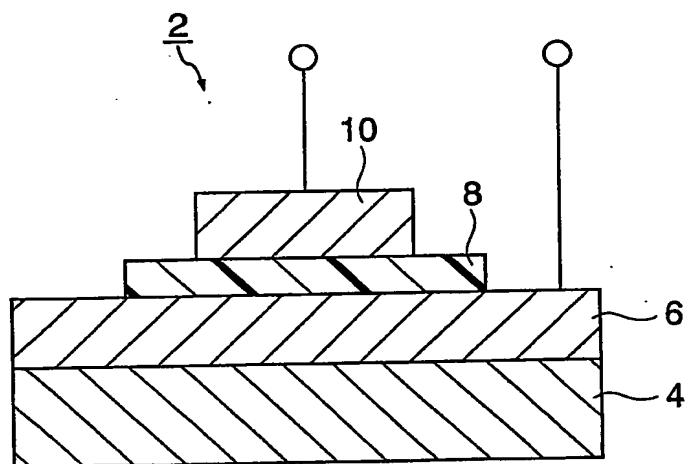
FIG. 1

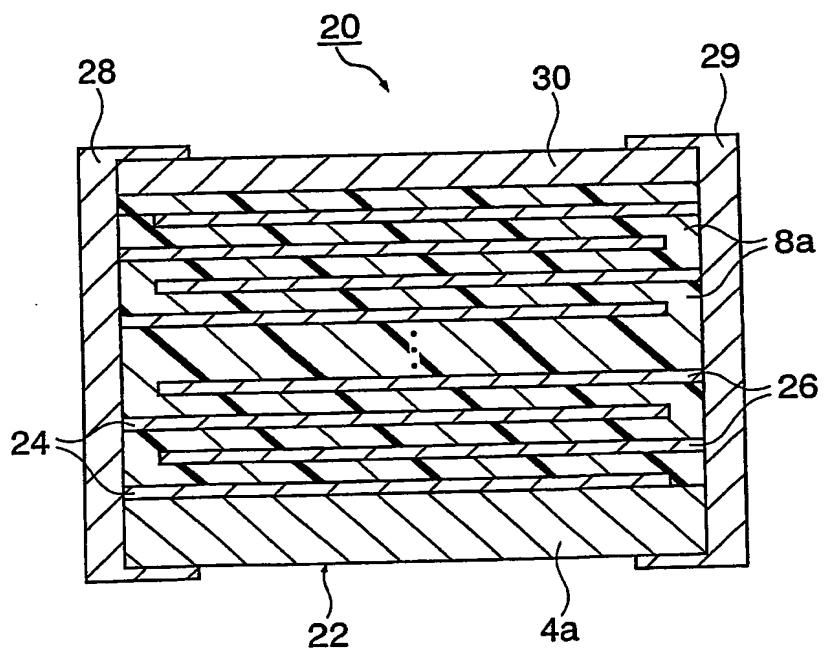
FIG. 2

FIG. 3

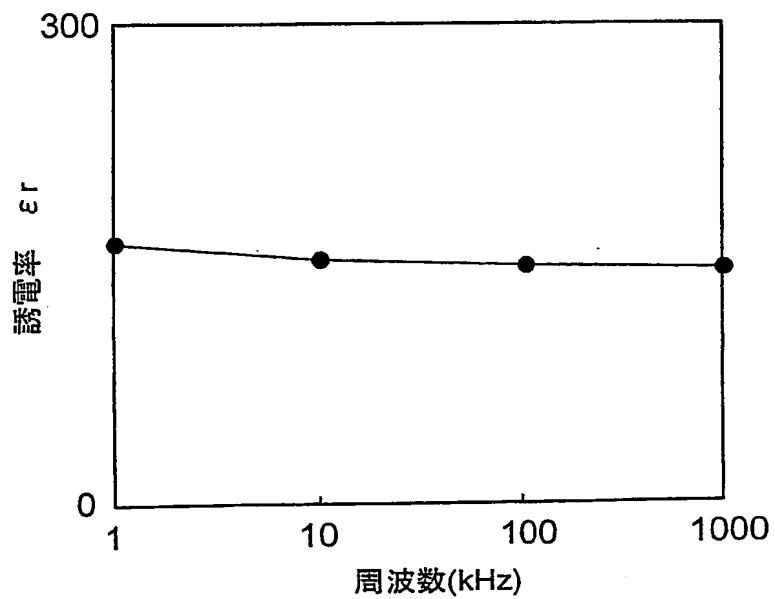
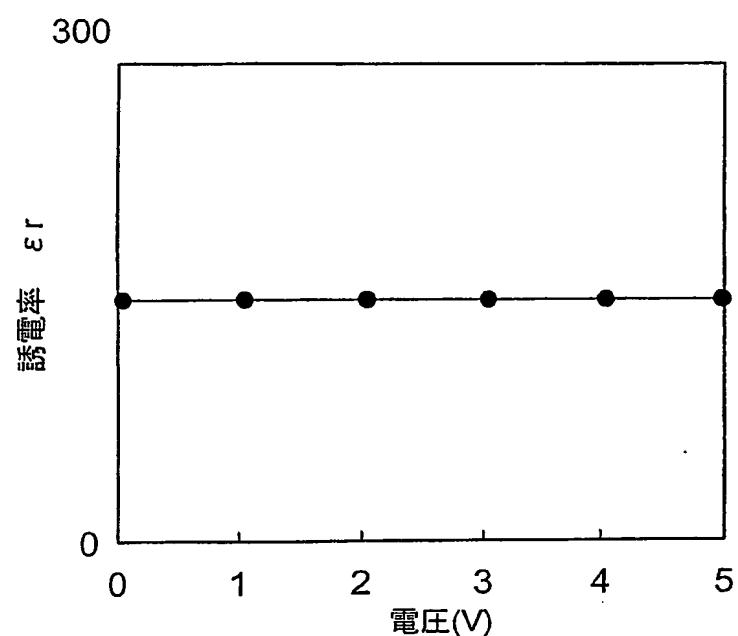


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' H01B3/12, H01G4/33, C01G29/00, C04B35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' H01B3/12, H01G4/33, C01G29/00, C04B35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-253324 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims 1, 2 (Family: none)	1-14, 30-33 15-29
Y	JP 10-144867 A (NEC Corp.), 29 May, 1998 (29.05.98), Claim 3 (Family: none)	15-29
A	US 6162293 A (Sharp Kabushiki Kaisha), 19 December, 2000 (19.12.00), Claims & JP 10-182291 A Claims & EP 849780 A3	1-33

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2002 (17.09.02)Date of mailing of the international search report
08 October, 2002 (08.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP02/08574**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-186523 A (Sharp Kabushiki Kaisha), 09 July, 1999 (09.07.99), Claims & US 6307225 B1 & WO 99/032691 A1	1-33
A	JP 9-221393 A (TDK Kabushiki Kaisha), 26 August, 1997 (26.08.97), Claims (Family: none)	1-33

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/08574

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl' H01B3/12, H01G4/33, C01G29/00, C04B35/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl' H01B3/12, H01G4/33, C01G29/00, C04B35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-253324 A(住友金属鉱山株式会社)1996.10.01 請求項1及び2(ファミリーなし)	1-14, 30-33 15-29
Y	JP 10-144867 A(日本電気株式会社)1998.05.29 請求項3(ファミリーなし)	15-29
A	US 6162293 A(SHARP KABUSHIKI KAISHA)2000.12.19 特許請求の範囲&JP 10-182291 A, 特許請求の範囲&EP 849780 A3	1-33

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17.09.02	国際調査報告の発送日 08.10.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 三崎 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-186523 A(シャープ株式会社)1999.07.09 特許請求の範囲&US 6307225 B1&WO 99/032691 A1	1-33
A	JP 9-221393 A(ティーディーケイ株式会社)1997.08.26 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-33

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.